

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/02684 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C08K 5/134**,
5/20, 5/375

(DE) **BÖHME, Peter** [DE/DE]; Ortranderstr. 9, 01561
Böhla (DE). **KAMIETH, Markus** [DE/DE]; Im Linsen-
bühl 11, 69221 Dossenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/07636**

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2001 (04.07.2001)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 32 582.3 5. Juli 2000 (05.07.2000) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MALZ, Hauke**
[DE/DE]; Gogelstr. 36, 49356 Diepholz (DE). **FLUG,**
Thomas [DE/DE]; Pastorenkamp 2, 49419 Wagenfeld



WO 02/02684 A1

(54) **Title:** STABILISERS, IN PARTICULAR FOR THERMOPLASTIC POLYURETHANES

(54) **Bezeichnung:** STABILISATOREN, INSBESONDERE FÜR THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE

(57) **Abstract:** The invention relates to stabilisers containing at least two phenolic groups which are connected by a polyol, with a number average molecular weight of 75xF g/mol to 250xF g/mol, preferably 100xF g/mol to 200xF g/mol, in particular 100xF g/mol to 150xF g/mol, where the term F = the number of phenolic groups in the molecule, as bridging unit (II).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 75xF g/mol bis 250xF g/mol, bevorzugt 100xF g/mol bis 200xF g/mol, insbesondere 100xF g/mol bis 150xF g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.

Stabilisatoren, insbesondere für thermoplastische Polyurethane

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht sich auf Stabilisatoren, bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren, enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol und/oder Amin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis 10 250 $\times F$ g/mol, bevorzugt 100 $\times F$ g/mol bis 200 $\times F$ g/mol, insbesondere 100 $\times F$ g/mol bis 150 $\times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des erfindungsgemäßen Molekulargewichtsbereiches wird erfindungsgemäß bei- 15 spielsweise die Anzahl der phenolischen Gruppen mit 75 und 250 multipliziert. Bei einer Anzahl von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichtsbereich von 150 bis 500 g/mol. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Kunststoffe, 20 insbesondere thermoplastische Polyurethane enthaltend derartige Stabilisatoren, Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen und die Verwendung der Stabilisatoren.

Kunststoffe, beispielsweise thermoplastische Polyurethane werden 25 mit Thermo- und UV-Stabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren. Gängige Anti-oxidantien, welche in der Technik Verwendung finden, sind z.B. phenolische Stabilisatoren, die unter verschiedenen Marken- 30 namen angeboten werden. Auch in der Literatur sind derartige phenolische Stabilisatoren bereits allgemein beschrieben.

DE-A-21 33 374 beschreibt Stabilisatoren mit zwei phenolischen Gruppen, die durch Veresterung über einen Polyetherolrest 35 miteinander verbunden sind. EP-A 332 761, DE-A 23 64 126, US 40 32 562 und JP 08092165-A beschreiben sehr allgemein ähnliche Stabilisatoren wie DE-A 21 33 374.

Die handelsüblichen Stabilisatoren weisen insbesondere den Nach- 40 teil auf, dass sie als kristalline Feststoffe schwer zu dosieren und in der Regel hochschmelzend sind, wodurch eine gleichmäßige Einarbeitung bei der Synthese oder Verarbeitung insbesondere eines thermoplastischen Polyurethans erschwert wird. Zudem weisen die gängigen Stabilisatoren die Tendenz auf, aus dem Produkt 45 auszumigrieren und als Belag an der Oberfläche auszublühen. Dies

2

führt zu einem unkontrollierten Verlust an Stabilisator und zu einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften des Produktes.

- Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, Stabilisatoren
- 5 zu entwickeln, die einfach, kontrollierbar, homogen und reproduzierbar in Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane eingearbeitet werden können. Zudem sollten die Stabilisatoren insbesondere in thermoplastischen Polyurethane weitgehend migrations- und ausblühfrei bei allen Temperaturen sein, d.h.
- 10 eine deutlich geringere Belagbildung auf der Oberfläche der thermoplastischen Polyurethane bilden. Des weiteren sollten die Kompatibilität des Stabilisators insbesondere mit thermoplastischen Polyurethanen als auch die stabilisierende Wirkung optimal aufeinander abgestimmt werden, um bezüglich beider Eigen-
- 15 schaften eine besonders effektive Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringem Materialeinsatz zu erreichen.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Stabilisatoren gelöst werden.

20

Durch das bevorzugte Molekulargewicht der Stabilisatoren von mindestens 600 g/mol, besonders bevorzugt 600 bis 10000 g/mol konnte das Migrationsverhalten, d.h. das Fogging- das und Ausblühverhalten der Stabilisatoren erheblich verbessert werden.

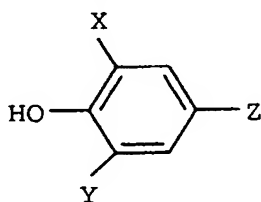
25

- Die Stabilisatoren enthalten zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibilisierend und amorphisierend wirkenden Rest, in dieser Schrift auch als Polyol und/oder Amin bezeichnet,
- 30 beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonat, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Nachfolgend werden in dieser Schrift "Polyol und/oder Amin", d.h. der Verbindungsrest (II), auch abgekürzt als "Polyol" bezeichnet. Der Polyether, Polyester, Polycarbonat, Polythioether und/oder Poly-
- 35 etherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen und Amidgruppen, insbesondere Estergruppen hergestellt werden. Dabei weisen die
- 40 dargestellten kompatibilisierend und amorphisierend wirkenden Reste mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei funktionelle Gruppen auf, die gegenüber Carboxylgruppen reaktiv sind, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen. Der Ausdruck "Polyol" in Bezug auf den Ver-
- 45 bindungsrest (II) schließt somit auch die entsprechenden Amine, insbesondere Diamine mit ein. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein

3

bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen,
 die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine
 Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyetherolen, Polycarbonatolen,
 Polyesterolen, Polythioetherolen und/oder Polyetherpolythio-
 5 etherolen, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen
 reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen
 und/oder Aminogruppen, erfolgen.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen
 10



15

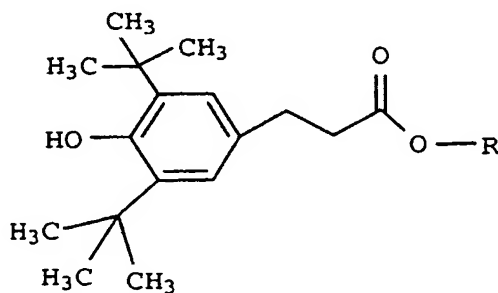
vorliegen:

wobei

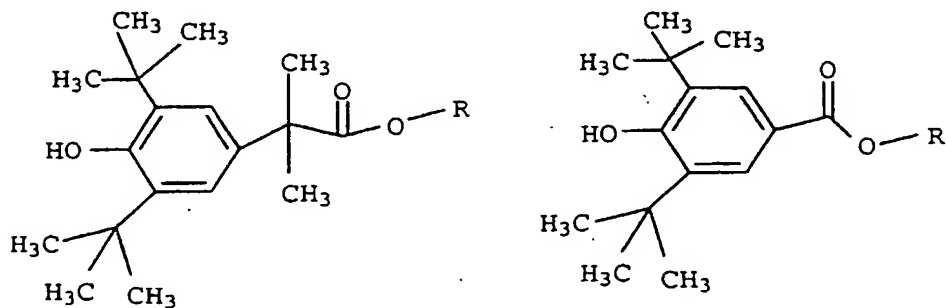
20 X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige,
 verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis
 12 Kohlenstoffatomen,

25 Z: mindestens eine über eine kovalente Bindung oder einen
 Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe
 z.B. Estergruppe.

Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen
 30 eingesetzt:



35



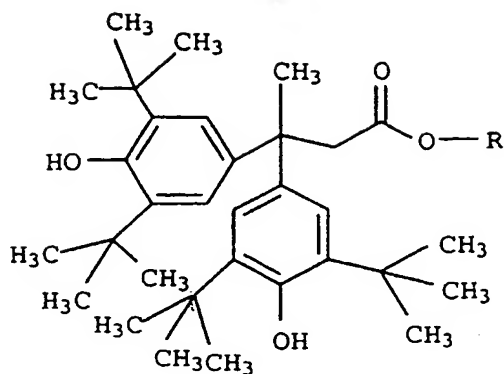
40

45

4

5

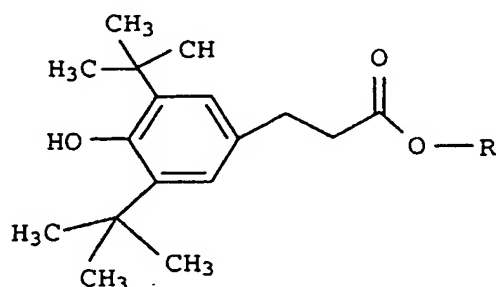
10



Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:

15

20



In den oben dargestellten Formeln hat R bevorzugt die folgende Bedeutung: H, Methyl, Ethyl und/oder Propyl

25

Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest "R" bzw. "Z" in den obigen Formeln.

30

Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden. Der erfindungsgemäße Verbindungsrest (II) weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol, bevorzugt $100 \times F$ g/mol bis $200 \times F$ g/mol, insbesondere $100 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Durch dieses Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.

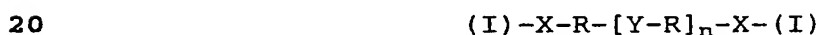
Bevorzugt sind zudem Verbindungsreste (II), bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekular-

5

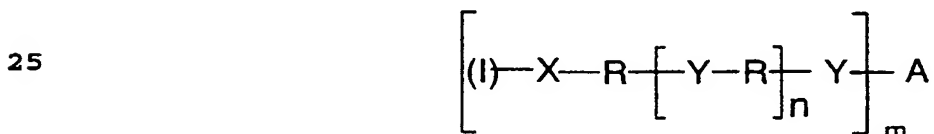
gewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.

- 5 Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyesterole, Polycarbonatole, Polyetherole, Polythioetherole und/oder Polyetherpolythioetherole, bevorzugt Polyetherole, Polythioetherole und/oder Polyetherpolythioetherole, insbesondere Polyetherole eingesetzt werden, die
- 10 mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II)
- 15 kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

Beispielsweise können die Stabilisatoren folgende allgemeine Strukturen aufweisen:



oder



wobei

- 30 (I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-

35 Y: -O- oder -S-

R: C₂- bis C₁₂-Alkylen, wobei der Alkylenrest geradkettig oder verzweigt sein kann

40 n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

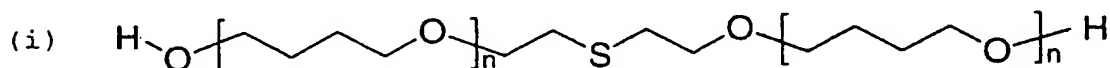
m: 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

45 A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen

6

und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln. Bevorzugt sind Verbindungsreste (II), die mindestens zwei Alkenylgruppen enthalten, die eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen.

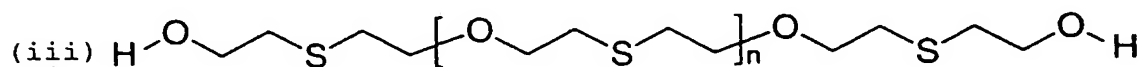
10 Bevorzugt kommen als (II) folgende Reste in Betracht:



15

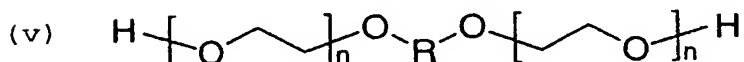
(ii) Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 280 g/mol

20



(iv) Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 g/mol bis 280 g/mol

25



30

n, m: jeweils eine ganze Zahl, wobei n und m gleich oder verschieden sein können und mit der Summe von n und m das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

35

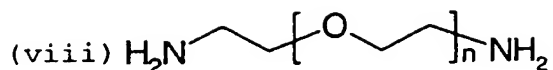
R = C₅- bis C₁₂-Alkyl, linear oder verzweigt

(vi) Polyester der Adipinsäure, beispielsweise mit Diolen, die 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, z.B. Butandioladipate und/oder Butandiol/Ethylenglykoladipate

40

(vii) Ein trifunktionelles Polyetherol, z.B. Lupraphen® VP 9266 (BASF Aktiengesellschaft)

45

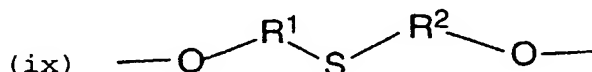


5

wobei n so gewählt ist, dass die zahlenmittlere Molmasse des Polyetheramins 180 g/mol bis 280 g/mol ist.

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblühverhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Diole der Formel



20

mit

$\text{R}^1 = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ mit $x = 1-6$

$\text{R}^2 = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ mit $x = 1-6$ und

$\text{R}^1 \neq \text{R}^2$

ebenfalls amorph und deshalb gut bei Synthese und Verarbeitung in den Kunststoff einzuarbeiten sind.

Sind mehr als ein Schwefelatom in (II), so sind solche Verbindungsreste (II) bevorzugt, in denen Schwefel und Sauerstoff alternierend vorliegen und jeweils durch einen Alkylenrest getrennt sind. Dies führt zu einem optimalen Verhältnis von Schwefel, der als sekundärer Stabilisator wirkt, und Sauerstoff, der dem Stabilisator Polarität und damit Kompatibilität verleiht.

Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt. Da die Viskosität eine Funktion der Temperatur ist (beschrieben durch einen Arrheniusplot und die Aktivierungsenthalpie E_0), besteht hier die Möglichkeit, zwei weitere Kriterien für die Auswahl der Stabilisatoren zu verwenden, nämlich die Viskosität bei einer bestimmten Temperatur, oder aber die Viskosität bei Raumtemperatur und die Aktivierungsenthalpie.

Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas hat,

bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ - 10^1 Pas, oder aber eine Viskosität von $\eta = 10^1$ - 10^4 Pas bei Raumtemperatur und eine Aktivierungsenthalpie von $E_o = 50$ bis 200 kJ/mol, bevorzugt aber $\eta = 10^2$ - 10^3 Pas und eine Aktivierungsenthalpie $E_o = 70$ bis 120 kJ/mol, wobei sich
 5 die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen extrapolieren lässt nach der Gleichung:

$$a_T = \eta(T)/\eta(T_o)$$

$$a_T = \exp(E_o/R \cdot (1/T - 1/T_o))$$

10 R = allgemeine Gaskonstante
 T_o = Viskosität bei Raumtemperatur

- Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können durch allgemein bekannte Veresterungs-, Amidierungs- bzw. Umesterungs- oder
 15 Umamidierungsverfahren hergestellt werden. Zu Beschleunigung der Reaktion können allgemein bekannte Katalysatoren verwendet werden, z.B. Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat und/oder Dimethylzinndilaurat, Titanverbindungen wie Titanterabutylat, Sulfonsäuren wie Toluolsulfonsäure oder basische Katalysatoren
 20 wie Lithiumhydroxid, Lithiummetholat, Lithiumetholat, Kaliumhydroxid, Kaliummetholat, Kaliumetholat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid Natriummetholat, Natriumetholat oder/oder Natrium-tert.-butylat, bevorzugt aber Kaliummetholat oder Kalium tert.-butylat.
- 25 Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, den Katalysator nicht auf einmal zur Reaktionsmischung zu geben, sondern nach und nach zuzudosieren, da so die Reaktionszeit verkürzt werden kann.
- 30 Werden Metallkatalysatoren verwendet, so wird das Polyol (II), z.B. ein Polytetramethylenglykol und die Wirkstoffgruppe (I) z.B. 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester in einen Reaktor gegeben und auf 100°C aufgeheizt. Die Lösung wird inertisiert. Danach werden 10 bis 1000 ppm bevor-
 35 zugt 10 bis 500 ppm besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm des Metallkatalysators, z.B. Dimethylzinndilaurat zur Lösung zugegeben. Danach wird die Reaktionstemperatur auf 120°C bis 200°C bevorzugt 130 bis 170°C angehoben und das entstehende Methanol wird abdestilliert. Nach erfolgter Umsetzung kann der
 40 erfindungsgemäße Stabilisator wie erhalten verwendet werden. Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Stabilisator aber auch durch Überleiten z.B. über einen Dünnschichtverdampfer von niedermolekularen Bestandteilen gereinigt werden.
- 45 Wird als Verbindungsrest (II) z.B. ein Polyetherol, z.B. ein Polyethylenglykol verwendet, so kann der basische Katalysator, der zur Herstellung des Polyethylenglykols verwendet wurde zur

9

Herstellung des erfindungsgemäßen Stabilisator verwendet werden, das heißt, dass der Katalysator nach Herstellung des Polyetherols nicht abgetrennt werden muss. In diesem Fall wird das Polyetherol (II) typischerweise in einen Reaktor gegeben. Danach wird die
5 Wirkstoffgruppe (I), z.B. 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester, in den Reaktor gegeben und die Mischung auf 100°C aufgeheizt. Nach erfolgter Inertisierung werden soviel basischer Katalysator, z.B., Kaliummetholat zu dem Reaktions-
10 ansatz gegeben, dass sich die Summe des zudosierten Kaliummetholats und des im Polyetherol (II) aus der Synthese verbliebenen Katalysators zu 500 bis 5000 ppm bevorzugt 1000 bis 2000 ppm bezogen auf das Kaliummetholat addiert. Danach wird die Reaktionstemperatur auf 120°C bis 200°C bevorzugt 130 bis 170°C besonders bevorzugt 140 bis 150°C angehoben und das ent-
15 stehende Methanol wird abdestilliert. Gegebenenfalls kann zur Umsatzerhöhung während der Reaktion noch Kaliummetholat nachdosiert werden.

Nach Abschluss der Reaktion kann der Kaliumkatalysator dann
20 nach allgemein bekannten Verfahren zur Abtrennung von Kaliumkatalysatoren aus Polyetherolen vom erfindungsgemäßen Stabilisator abgetrennt werden. Zum Beispiel kann dies erfolgen durch Verwendung von Ionentauschern oder durch Verwendung von Phosphorsäure oder Salzsäure, bevorzugt aber Phosphorsäure.

25 Hierzu werden dann z.B. 85 % der stöchiometrischen Menge Phosphorsäure (stöchiometrisch bezieht sich hierbei auf die Menge des eingesetzten Kaliummetholats und kann daher variieren) zur Reaktionsmischung zudosiert und 30 min gerührt. Danach werden
30 z.B. 1 bis 10 Gew.-% Wasser, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Wasser zur Reaktionslösung gegeben und weitere 30 bis 240 min gerührt, bevorzugt aber 30 bis 60 min. Anschließend wird der erfindungsgemäße Stabilisator getrocknet, bis der Wassergehalt < 1 Gew.-% bevorzugt < 0,1 Gew.-% besonders bevorzugt < 0,05 Gew.-% liegt;
35 und der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt. Nach erfolgter Filtration kann der Stabilisator gegebenenfalls noch durch Überleiten z.B. über einen Dünnschichtverdampfer von niedermolekularen Bestandteilen befreit werden.

40 Die Synthese der phenolischen Wirkstoffgruppen (I) ist allgemein bekannt und Vorschriften der Synthese von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester finden sich z.B. in US 3 644 482 Seite 4 Zeile 28.

45 Zur Herstellung von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester kann z.B. 2,6-Di-tert.butylphenol und 0,1 bis 10 mol % bezogen auf 2,6-Di-tert.butylphenol eines

10

- basische Katalysatoren wie z.B. Lithiumhydroxid, Lithiummethylat, Lithiumethylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid Natriummethylat, Natriumethylat oder/oder Natrium-tert.butylat, bevorzugt aber Kalium-
- 5 methylat oder Kalium tert.butylat in einen Reaktor gegeben werden. Nach Abdestillieren der korrespondierenden Säure z.B. Methanol, wenn Kaliummethylat eingesetzt wird oder Wasser, wenn Kaliumhydroxid verwendet wird, durch Erhitzen auf z.B. 120 bis 200°C bevorzugt aber 130 bis 160°C unter Verwendung eines Stick-
- 10 stofftreibstroms und/oder Vakuum wird die reaktive Mischung dann auf 120 bis 160°C bevorzugt auf 130 bis 150°C gebracht und Methylacrylat wird langsam zudosiert. Bevorzugt wird diese Zudosierung unter einem Druck durchgeführt, der größer ist als der Dampfdruck des Methylacrylats bei der gegebenen Reaktionstemperatur.
- 15 So wird gewährleistet, dass das Methylacrylat nicht aus der Reaktionslösung durch Verdampfen entfernt wird. Bevorzugt werden 90 bis 120 mol-% Methylacrylat bezogen auf 2,6-Di-tert.butylphenol zum 2,6-Di-tert.butylphenol zudosiert, insbesondere aber 95 bis 110 mol-%. Nach 60 bis 180 min Reaktionszeit wird
- 20 die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann durch Neutralisation des alkalischen Katalysators und anschließende Umkristallisation bzw. Rektifikation auf allgemein bekannte Weise gereinigt werden.
- 25 Soll aber bei der anschließenden Herstellung des erfindungsgemäßen Stabilisators ein basischer Katalysator Verwendung finden, so kann dies auch dadurch erfolgen, dass aus dem Reaktionsprodukt eventuell vorhandenes überschüssiges Methylacrylat bei z.B. 60°C unter Vakuum und/oder Verwendung eines
- 30 Stickstofftreibstroms entfernt wird und das Polyol (II) zu der Mischung zugegeben wird. Nach Inertisierung wird die Umesterungsreaktion dann wie oben beschrieben fortgeführt. Der Vorteil dieser Eintopf-Fahrweise liegt in der effizienten Nutzung des Reaktors und des Einsparens des Reinigungsschrittes.
- 35 Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können in allen bekannten Kunststoffen, beispielsweise Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), ASA, SAN, Polyacetale, Polyethylenoxyd, Polyester, wie Polymethylenterephthalate, Polyethylen, Polypropylen, Poly-
- 40 butylen, Polyisopren sowie Mischpolymerisate von Poly- α -olefinen, Polystyrol, EPM, EPDM, Vinylharze, die bei der Polymerisation von Vinylhalogeniden mit ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, beispielsweise Vinylestern, α,β -ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butadien
- 45 und Styrol, gebildet werden, PVC, Acrylatkautschuk, Polyester, Polyoxymethylen (POM), Schmieröle der aliphatischen Ester-Art (beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)-azelat, Pentaerythrit-tetra-

11

caproat), tierische und pflanzliche Öle (beispielsweise Lein-
samenöl, Fett, Talg, Schweineschmalz, Erdnussöl, Dorschlebertran-
öl, Rizinusöl, Palmöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl), Kohlenwasser-
stoffmaterialien (beispielsweise Gasolin, Mineralöl, Brennstoff-
5 öl, trockene Öle, Schneidflüssigkeiten, Wachse, Harze und
Kautschuk), Fettsäuren (z.B. Seifen), Polyamide, wie Poly-
hexamethylenadipinsäureamid und Polycaprolactam, Polycarbonat,
und/oder kompakte oder zellige Polyurethan insbesondere
thermoplastischen Polyurethanen, in dieser Schrift auch als TPU
10 bezeichnet, zur Stabilisierung beispielsweise gegen thermo-
oxidativen Abbau und UV-Strahlung eingesetzt werden. Außerdem
sind die Stabilisatoren geeignet, allgemein organische
Verbindungen zu stabilisieren, beispielsweise organische
Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 100000 g/mol,
15 beispielsweise Polyester, Polyether, Polyesterole, Polyetherole.
Bevorzugt werden die Stabilisatoren enthaltend in
thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt.

Bevorzugt enthalten die Kunststoffe, insbesondere die TPU die
20 Stabilisatoren in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders
bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-%, je-
weils bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Kunststoffes.

Zusätzlich zu denen erfindungsgemäßen Stabilisatoren können
25 weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den thermo-
plastischen Kunststoffen eingesetzt werden, beispielsweise
Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber,
Quencher, und sterisch gehinderte Phenole. Beispiele für diese
Antioxidantien sind gegeben in EP-A 698 637, Seite 6, Zeile 12
30 bis Seite 9 Zeile 33.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können sowohl den gegenüber
Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) vor oder bei der Her-
stellung der TPU als auch dem fertigen TPU, beispielsweise dem
35 geschmolzenen oder erweichtem TPU zugeführt werden. Das thermo-
plastische Polyurethan kann thermoplastisch verarbeitet werden,
ohne dass die Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren ver-
lorenght.

40 Verfahren zur Herstellung von TPU sind allgemein bekannt. Bei-
spielsweise können die thermoplastischen Polyurethane durch
Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reak-
tiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000
und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Mole-
45 kulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d)
Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

12

herstellt werden, wobei man die Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Stabilisatoren durchführt.

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten TPU dargestellt werden.

Die bei der Herstellung der TPU üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

10

a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), TODI, EDI, 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylen-diisocyanat.

b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.

45

13

- c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Inhibitoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Hydrolyseschutzmittel, insbesondere monomere und polymere aliphatische und aromatische Carbodiimide.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen.

14

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten
5 (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

10

Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.

Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt
15 bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Iso-
20 cyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.

25

Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess
30 erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

35 Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

40

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPU, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schlepp-
45 kabein, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungs-

15

elementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren thermo-
5 plastischen Polyurethane, bevorzugt die Folien, Formteile, Schuh-
sohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischer-
blätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel,
Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente
weisen die eingangs dargestellten Vorteile auf.

10

Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden
Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

15

Beispiel 1

(Synthese von 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)
terminiertem Polytetrahydrofuran)

20

50 g PTHF 250 ($M_w = 237,4$ g/mol, 0,21 mol) wurden mit 111,35 g
3-(3,5-Ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester
(292,4 g/mol; 0,38 mol) sowie 100 ppm Dibutylzinnlaurat in einen
250-ml-Kolben gegeben, gelöst, 20 min mit Stickstoff gespült und
25 auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde in einer Kühl-
falle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

Nach 12 h wurde die Heizquelle entfernt und die Substanz unter
Stickstoff abgekühlt. Man erhielt eine zähflüssige farblose
30 Flüssigkeit. Analyse mittels GPC bestätigt den vollständigen
Umsatz des 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-
methylester.

Beispiel 2

35

900 g PTHF 1000 wurden bei 45°C in einem 2-l-Rundkolben auf-
geschmolzen. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von
16,25 g des Produktes aus Beispiel 1 und 125 g Butandiol. Nach
der Erwärmung der Lösung wurde unter Rühren in einem 2-l-Weiß-
40 blecheimer auf 80°C wurden anschließend 600 g 4,4'-MDI zugegeben
und gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend goss man
das TPU in eine flache Schale, in der das Produkt bei 24 h bei
100°C im Heizschrank getempert wurde.

45

16

Beispiel 3

500 g Polyethylenglykol ($M_w = 201,8$ g/mol, 2,5 mol) wurden mit 1310 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (292,4 g/mol; 5 mol) sowie 500 ppm Dibutylzinnlaurat in einen 300-ml-Kolben gegeben. Es wurde auf 170°C erhitzt. Durch die Lösung wurde vorsichtig Stickstoff geleitet. Das entstehende Methanol wurde in einem Liebigkühler auskondensiert. Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Analyse mittels GPC bestätigt den vollständigen Umsatz der Ausgangskomponenten.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 472 g PTHF 250 ($M_w = 237$ g/mol) und 402 g Polyethylenglykol ($M_w = 201$ g/mol) wurde mit 1018 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester ($M_w = 292$ g/mol, 4 mol) in einem 2000-ml-Kolben in Gegenwart von 500 ppm Dibutylzinnlaurat auf 180°C erhitzt. Während der Reaktion wurde vorsichtig Stickstoff durch die Mischung geleitet. Das entstehende Methanol wurde mit einem Liebigkühler kondensiert. Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz der Ausgangskomponenten.

Beispiel 5

Analog Beispiel 2 wurden drei thermoplastische Polyurethane (TPU) hergestellt. Probe 7a wurde mit 2 Gew.-% Produkt aus Beispiel 1 stabilisiert. Probe 7b wurde mit 2 Gew.-% Irganox® 1010 (Ciba) und Probe 7c mit 2 Gew.-% Irganox® 1330 (Ciba) stabilisiert. Das gegossene und getemperte TPU wurde gemahlen und unter üblichen Bedingungen zu Spritzplatten der Größe 80 mm * 120 mm * 2 mm verspritzt. Ein Teil der Spritzplatten wurde bei 80°C im Heizschrank gelagert, ein zweiter Teil bei Raumtemperatur. Nach 7 Wochen wurden die Proben auf Belagbildung hin untersucht. Nur Probe 7a war unter allen Bedingungen belagfrei.

| Probe | Raumtemperatur | 80°C |
|-------|----------------|------------|
| 7a | kein Belag | kein Belag |
| 7b | Belag | kein Belag |
| 7c | kein Belag | Belag |

Beispiel 6

Für die Untersuchung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatoren zur Stabilisierung von Polyetherolen wurden nicht stabilisiertes Lupranol® 2080 (BASF Aktiengesellschaft)

17

und Lupranol® 3300 (BASF Aktiengesellschaft) mit 1000 ppm bzw. 500 ppm Stabilisator aus Beispiel 1 stabilisiert. Zum Vergleich wurden die beiden Polyetherole mit Irganox® 1135 stabilisiert. Anschließend werden die Proben mittels DSC auf Stabilität hin 5 untersucht.

| | | | | |
|----|--------|---------------|--------------|--------------|
| | Polyol | Stabilisator | Einsatzmenge | DSC-Ergebnis |
| | L 2080 | Beispiel 1 | 1000 ppm | 171°C |
| 10 | L 2080 | Irganox® 1135 | 1000 ppm | 171°C |
| | L 3300 | Irganox® 1135 | 500 ppm | 169°C |
| | L 3300 | Beispiel 1 | 500 ppm | 169°C |

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Stabilisatoren mindestens so gut stabilisieren wie das kommerzielle Produkt Irganox® 1135. Dieses besitzt aber eine niedrige Molmasse von 400 g/mol, was zum Ausflocken des Stabilisators führt. Der Stabilisator aus Beispiel 1 besitzt hingegen eine Molmasse von 800g/mol, was die Foggingproblematik verringert.

20

Beispiel 7

155 g eines trifunktionellen Polyetherols (Lupranol® VP 9266, BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100°C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titanetetraätylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf 165°C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf 170°C erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175°C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 8

35 Für die Untersuchung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Stabilisators zur Stabilisierung von Polyetherolen wurde nicht stabilisiertes Lupranol® 2080 (BASF Aktiengesellschaft) mit 1000 ppm bzw. 500 ppm Stabilisator aus Beispiel 7 stabilisiert. Anschließend wurden die Proben mittels DSC auf Stabilität hin 40 untersucht.

| | | |
|----|---------------------------|---|
| | Konzentration Antioxidant | Beginn der Polyetherol-Zersetzung (DSC-Messung) |
| | Ohne | 160°C |
| 45 | 500 ppm | 165°C |
| | 1000 ppm | 168°C |
| | 2000 ppm | 174°C |

18

Es zeigte sich, dass mit Zunahme der Stabilisatorkonzentration die Stabilität des Polyetherols zunahm.

Beispiel 9

5

- 110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht: 226,85 g/mol; 0,4849 mol) wurden mit 277,9 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummethyolat in einen 500-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitze dann unter Rühren auf 140°C. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet.
- Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester.

- Zur Entfernung des Kaliummethylats wurde bei 80°C Phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethylates) zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

25 Beispiel 10

Bei diesen Stabilisierungsversuchen wurden drei thermoplastische Polyurethane (TPU) auf Basis von Beispiel 2 hergestellt die unterschiedlich stabilisiert wurden.

30

A = unstabilisiert, B = 1 % Irganox® 1135, C = 1 % Stabilisator aus Beispiel 12.

Die hergestellten TPU wurden zu 2mm Spritzplatten verarbeitet.

- Hieraus wurden S2 Normstäbe ausgestanzt, die anschließend bei 130°C in einem Ofen gelagert wurden. Nach erfolgter Lagerung (1,2,4,6 Wochen) wurde nach DIN 53 504 die Zugfestigkeit (MPa) und die Reißdehnung (%) bestimmt.

40 Zugfestigkeitswerte (in MPa)

| Produkt | 0-Probe | 1 Woche 130°C | 2 Wochen 130°C | 4 Wochen 130°C | 6 Wochen 130°C |
|---------|---------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| A | 43 | 14 | 12 | 13 | 13 |
| B | 41 | 23 | 14 | 14 | 13 |
| C | 39 | 29 | 21 | 16 | 16 |

45

19

Reißdehnungswerte (in %)

| Produkt | 0-Probe | 1 Woche 130°C | 2 Wochen 130°C | 4 Wochen 130°C | 6 Wochen 130°C |
|---------|---------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 5 A | 460 | 600 | 410 | 310 | 230 |
| B | 470 | 680 | 670 | 440 | 290 |
| C | 460 | 700 | 760 | 760 | 600 |

- Die Messwerte zeigen, dass die mit dem erfindungsmäßig stabilisierten Stabilisator geschützten Proben, weniger stark altern, als die Vergleichsproben.

Beispiel 11

- 15 30 g (2-Hydroxyethyl)-(3-hydroxypropyl)sulfid (Molekulargewicht: 136,21 g/mol; 0,2202 mol) wurden mit 128,8 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol; 0,4404 mol) sowie 2000 ppm Kaliummetholat in einen 250-ml-Kolben gegeben. Der Kolben wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren worden. Nach 12 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester.

- Die Entfernung des Kaliumkatalysators erfolgte durch Zugabe von phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethylenates) bei 80°C. Nach 30 min Rühren wurden 3 Gew.-% VE-Wasser zugegeben und weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

Beispiel 12

- 35 (Synthese von 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) terminiertem Polytetrahydrofuran)

- 40 50 g PTHF 250 (Molekulargewicht: 237,4 g/mol, 0,21 mol) wurden mit 111,35 g 3-(3,5-Ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol, 0,38 mol) sowie 50 ppm Dimethylzinndilaurat in einen 250-ml-Kolben gegeben, gelöst, 20 min mit Stickstoff gespült und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

20

Nach 12 h wurde die Heizquelle entfernt und die Substanz unter Stickstoff abgekühlt. Man erhielt eine zähflüssige farblose Flüssigkeit. Analyse mittels GPC bestätigte den vollständigen Umsatz des 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-5 methylester.

Beispiel 13

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-10 methylester, 420 mmol, 48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktiengesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure (10 mmol), und 0,5 g 50%ige Hypophosphorige Säure wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde 15 über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h betrug der Umsatz 91 %. Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische
5 Gruppen, die durch ein Polyol und/oder Amin mit einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol,
wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im
Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander ver-
bunden sind.
- 10 2. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n)
kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
- 15 3. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß (II) mindestens ein Schwefelatom enthält.
4. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß (II) mindestens zwei Alkylengruppen enthält, die eine
20 unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen.
5. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stabilisatoren eine Viskosität bei Raumtemperatur
(25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas aufweisen.
- 25 6. Thermoplastische Kunststoffe enthaltend Stabilisatoren
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Thermoplastische Polyurethane enthaltend Stabilisatoren
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 30 8. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Poly-
urethanen durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b)
gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem
35 Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls
(c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht
von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Kataly-
satoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart
40 von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 durch-
führt.

22

9. Verfahren zur Stabilisierung von thermoplastischen Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man thermoplastisches Polyurethan in geschmolzenem Zustand mit einem Stabilisator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mischt.
- 5
10. Verwendung von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Stabilisierung von thermoplastischen Polyurethanen.
- 10
11. Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen enthaltend mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe mit einem Polyol und/oder Amin in Gegenwart von basischen Katalysatoren verestert, amidiert, umestert oder umamidiert.

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/002684 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/134,
5/20, 5/375

Böhla (DE). KAMIETH, Markus [DE/DE]; Im Linsen-
bühl 11, 69221 Dossenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07636

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2001 (04.07.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 32 582.3 5. Juli 2000 (05.07.2000) DE

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung: 12. September 2003

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 37/2003 vom 12. September 2003,
Section II

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MALZ, Hauke
[DE/DE]; Gagelstr. 36, 49356 Diepholz (DE). FLUG,
Thomas [DE/DE]; Pastorenkamp 2, 49419 Wagenfeld
(DE). BÖHME, Peter [DE/DE]; Ortranderstr. 9, 01561

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/002684 A1

(54) Title: STABILISERS, IN PARTICULAR FOR THERMOPLASTIC POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: STABILISATOREN, INSBESONDERE FÜR THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE

(57) Abstract: The invention relates to stabilisers containing at least two phenolic groups which are connected by a polyol, with a number average molecular weight of 75xF g/mol to 250xF g/mol, preferably 100xF g/mol to 200xF g/mol, in particular 100xF g/mol to 150xF g/mol, where the term F = the number of phenolic groups in the molecule, as bridging unit (II).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 75xF g/mol bis 250xF g/mol, bevorzugt 100xF g/mol bis 200xF g/mol, insbesondere 100xF g/mol bis 150xF g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.

Stabilisatoren, insbesondere für thermoplastische Polyurethane

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht sich auf Stabilisatoren, bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren, enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol und/oder Amin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol, bevorzugt $100 \times F$ g/mol bis $200 \times F$ g/mol, insbesondere $100 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des erfindungsgemäßen Molekulargewichtsbereiches wird erfindungsgemäß beispielsweise die Anzahl der phenolischen Gruppen mit 75 und 250 multipliziert. Bei einer Anzahl von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichtsbereich von 150 bis 500 g/mol. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane enthaltend derartige Stabilisatoren, Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen und die Verwendung der Stabilisatoren.

Kunststoffe, beispielsweise thermoplastische Polyurethane werden mit Thermo- und UV-Stabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren. Gängige Antioxidantien, welche in der Technik Verwendung finden, sind z.B. phenolische Stabilisatoren, die unter verschiedenen Markennamen angeboten werden. Auch in der Literatur sind derartige phenolische Stabilisatoren bereits allgemein beschrieben.

DE-A-21 33 374 beschreibt Stabilisatoren mit zwei phenolischen Gruppen, die durch Veresterung über einen Polyetherolrest miteinander verbunden sind. EP-A 332 761, DE-A 23 64 126, US 40 32 562 und JP 08092165-A beschreiben sehr allgemein ähnliche Stabilisatoren wie DE-A 21 33 374.

Die handelsüblichen Stabilisatoren weisen insbesondere den Nachteil auf, dass sie als kristalline Feststoffe schwer zu dosieren und in der Regel hochschmelzend sind, wodurch eine gleichmäßige Einarbeitung bei der Synthese oder Verarbeitung insbesondere eines thermoplastischen Polyurethans erschwert wird. Zudem weisen die gängigen Stabilisatoren die Tendenz auf, aus dem Produkt auszumigrieren und als Belag an der Oberfläche auszublühen. Dies

2

führt zu einem unkontrollierten Verlust an Stabilisator und zu einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften des Produktes.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, Stabilisatoren zu entwickeln, die einfach, kontrollierbar, homogen und reproduzierbar in Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane eingearbeitet werden können. Zudem sollten die Stabilisatoren insbesondere in thermoplastischen Polyurethane weitgehend migrations- und ausblühfrei bei allen Temperaturen sein, d.h. eine deutlich geringere Belagbildung auf der Oberfläche der thermoplastischen Polyurethane bilden. Des weiteren sollten die Kompatibilität des Stabilisators insbesondere mit thermoplastischen Polyurethanen als auch die stabilisierende Wirkung optimal aufeinander abgestimmt werden, um bezüglich beider Eigenschaften eine besonders effektive Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringem Materialeinsatz zu erreichen.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Stabilisatoren gelöst werden.

20

Durch das bevorzugte Molekulargewicht der Stabilisatoren von mindestens 600 g/mol, besonders bevorzugt 600 bis 10000 g/mol konnte das Migrationsverhalten, d.h. das Fogging- das und Ausblühverhalten der Stabilisatoren erheblich verbessert werden.

25

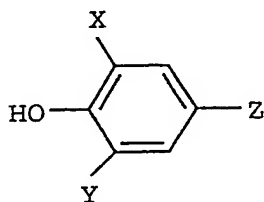
Die Stabilisatoren enthalten zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibilisierend und amorphisierend wirkenden Rest, in dieser Schrift auch als Polyol und/oder Amin bezeichnet, beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonat, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Nachfolgend werden in dieser Schrift "Polyol und/oder Amin", d.h. der Verbindungsrest (II), auch abgekürzt als "Polyol" bezeichnet. Der Polyether, Polyester, Polycarbonat, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen und Amidgruppen, insbesondere Estergruppen hergestellt werden. Dabei weisen die dargestellten kompatibilisierend und amorphisierend wirkenden Reste mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei funktionelle Gruppen auf, die gegenüber Carboxylgruppen reaktiv sind, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen. Der Ausdruck "Polyol" in Bezug auf den Verbindungsrest (II) schließt somit auch die entsprechenden Amine, insbesondere Diamine mit ein. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein

3

bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen,
 die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine
 Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyetherolen, Polycarbonatolen,
 Polyesterolen, Polythioetherolen und/oder Polyetherpolythio-
 5 etherolen, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen
 reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen
 und/oder Aminogruppen, erfolgen.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen

10



15

vorliegen:

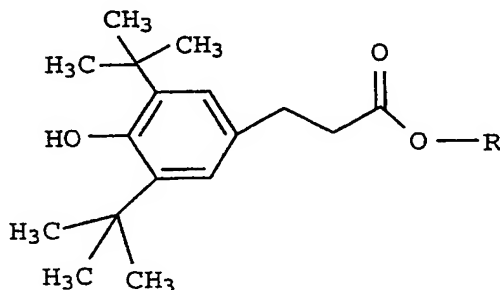
wobei

20 X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige,
 verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis
 12 Kohlenstoffatomen,

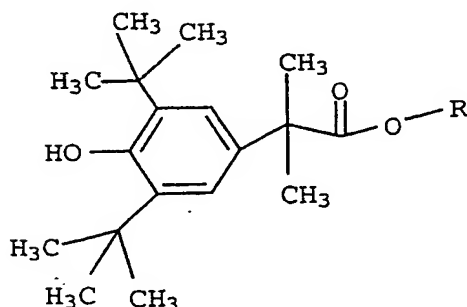
25 Z: mindestens eine über eine kovalente Bindung oder einen
 Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe
 z.B. Estergruppe.

Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen
 30 eingesetzt:

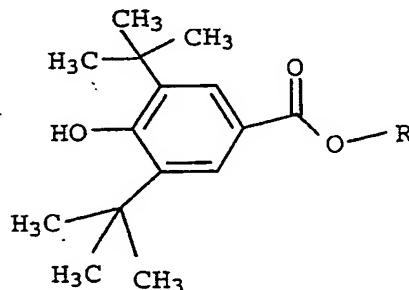
35



40



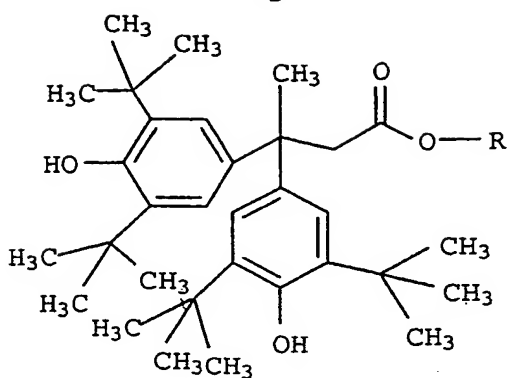
45



4

5

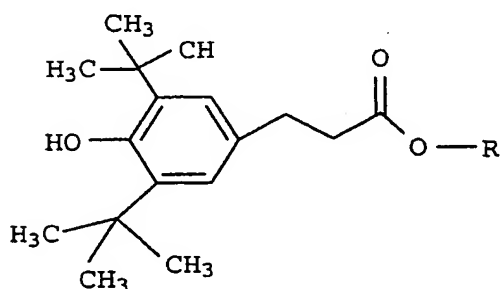
10



Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:

15

20



In den oben dargestellten Formeln hat R bevorzugt die folgende Bedeutung: H, Methyl, Ethyl und/oder Propyl

25

Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest "R" bzw. "Z" in den obigen Formeln.

30

Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden. Der erfindungsgemäße Verbindungsrest (II) weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 75xF g/mol bis 250xF g/mol, bevorzugt 100xF g/mol bis 200xF g/mol, insbesondere 100xF g/mol bis 150xF g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Durch dieses Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.

Bevorzugt sind zudem Verbindungsreste (II), bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekular-

5

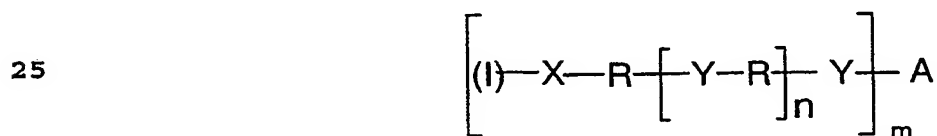
gewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.

- 5 Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyesterole, Polycarbonatole, Polyetherole, Polythioetherole und/oder Polyetherpolythioetherole, bevorzugt Polyetherole, Polythioetherole und/oder Polyetherpolythioetherole, insbesondere Polyetherole eingesetzt werden, die
- 10 mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II)
- 15 kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

Beispielsweise können die Stabilisatoren folgende allgemeine Strukturen aufweisen:



oder



wobei

- 30 (I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-

35 Y: -O- oder -S-

R: C₂- bis C₁₂-Alkylen, wobei der Alkylenrest geradkettig oder verzweigt sein kann

40 n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

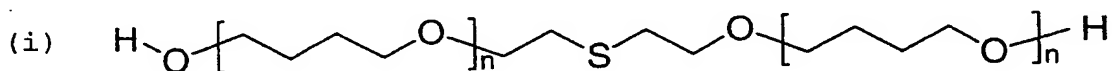
m: 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

45 A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen

6

und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln. Bevorzugt sind Verbindungsreste (II), die mindestens zwei Alkenylgruppen enthalten, die eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen.

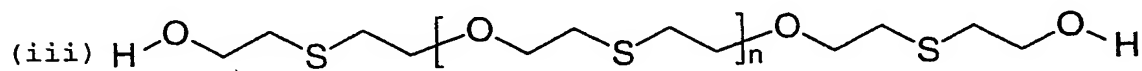
10 Bevorzugt kommen als (II) folgende Reste in Betracht:



15

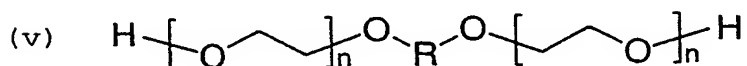
(ii) Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 280 g/mol

20



(iv) Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 g/mol bis 280 g/mol

25



30

n, m: jeweils eine ganze Zahl, wobei n und m gleich oder verschieden sein können und mit der Summe von n und m das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

35

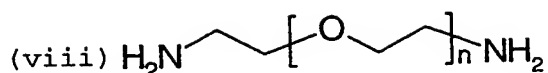
R = C₅- bis C₁₂-Alkyl, linear oder verzweigt

(vi) Polyester der Adipinsäure, beispielsweise mit Diolen, die 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, z.B. Butandioladipate und/oder Butandiol/Ethylenglykoladipate

40

(vii) Ein trifunktionelles Polyetherol, z.B. Lupraphen® VP 9266 (BASF Aktiengesellschaft)

45

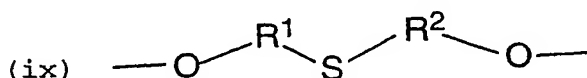


5

wobei n so gewählt ist, dass die zahlenmittlere Molmasse des Polyetheramins 180 g/mol bis 280 g/mol ist.

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblü-verhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Diole der Formel



20

mit

$\text{R}^1 = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ mit $x = 1-6$

$\text{R}^2 = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ mit $x = 1-6$ und

$\text{R}^1 \neq \text{R}^2$

25 ebenfalls amorph und deshalb gut bei Synthese und Verarbeitung in den Kunststoff einzuarbeiten sind.

Sind mehr als ein Schwefelatom in (II), so sind solche Verbindungsreste (II) bevorzugt, in denen Schwefel und Sauerstoff alternierend vorliegen und jeweils durch einen Alkylenrest getrennt sind. Dies führt zu einem optimalen Verhältnis von Schwefel, der als sekundärer Stabilisator wirkt, und Sauerstoff, der dem Stabilisator Polarität und damit Kompatibilität verleiht.

35 Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt. Da die Viskosität eine Funktion der Temperatur ist (beschrieben durch einen Arrheniusplot und die Aktivierungsenthalpie E_0), besteht hier die Möglichkeit, zwei weitere Kriterien für die Auswahl der Stabilisatoren zu verwenden, nämlich die Viskosität bei einer bestimmten Temperatur, oder aber die Viskosität bei Raumtemperatur und die Aktivierungsenthalpie.

45 Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}-10^2$ Pas hat,

bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ - 10^1 Pas, oder aber eine Viskosität von $\eta = 10^1$ - 10^4 Pas bei Raumtemperatur und eine Aktivierungsenthalpie von $E_o = 50$ bis 200 kJ/mol, bevorzugt aber $\eta = 10^2$ - 10^3 Pas und eine Aktivierungsenthalpie $E_o = 70$ bis 120 kJ/mol, wobei sich
 5 die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen extrapolieren lässt nach der Gleichung:

$$a_T = \eta(T)/\eta(T_o)$$

$$a_T = \exp(E_o/R \cdot (1/T - 1/T_o))$$

10 R = allgemeine Gaskonstante

T_o = Viskosität bei Raumtemperatur

- Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können durch allgemein bekannte Veresterungs-, Amidierungs- bzw. Umesterungs- oder
 15 Umamidierungsverfahren hergestellt werden. Zu Beschleunigung der Reaktion können allgemein bekannte Katalysatoren verwendet werden, z.B. Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat und/oder Dimethylzinndilaurat, Titanverbindungen wie Titan-tetrabutylat, Sulfonsäuren wie Toluolsulfonsäure oder basische Katalysatoren
 20 wie Lithiumhydroxid, Lithiummethylat, Lithiumethylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid Natriummethylat, Natriumethylat oder/oder Natrium-tert.-butylat, bevorzugt aber Kaliummethylat oder Kalium tert.-butylat.
- 25 Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, den Katalysator nicht auf einmal zur Reaktionsmischung zu geben, sondern nach und nach zuzudosieren, da so die Reaktionszeit verkürzt werden kann.
- 30 Werden Metallkatalysatoren verwendet, so wird das Polyol (II), z.B. ein Polytetramethylenglykol und die Wirkstoffgruppe (I) z.B. 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester in einen Reaktor gegeben und auf 100°C aufgeheizt. Die Lösung wird inertisiert. Danach werden 10 bis 1000 ppm bevor-
 35 zugt 10 bis 500 ppm besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm des Metallkatalysators, z.B. Dimethylzinndilaurat zur Lösung zugegeben. Danach wird die Reaktionstemperatur auf 120°C bis 200°C bevorzugt 130 bis 170°C angehoben und das entstehende Methanol wird abdestilliert. Nach erfolgter Umsetzung kann der
 40 erfindungsgemäße Stabilisator wie erhalten verwendet werden. Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Stabilisator aber auch durch Überleiten z.B. über einen Dünnschichtverdampfer von niedermolekularen Bestandteilen gereinigt werden.
- 45 Wird als Verbindungsrest (II) z.B. ein Polyetherol, z.B. ein Polyethylenglykol verwendet, so kann der basische Katalysator, der zur Herstellung des Polyethylenglykols verwendet wurde zur

9

Herstellung des erfindungsgemäßen Stabilisator verwendet werden, das heißt, dass der Katalysator nach Herstellung des Polyetherols nicht abgetrennt werden muss. In diesem Fall wird das Polyetherol (II) typischerweise in einen Reaktor gegeben. Danach wird die
5 Wirkstoffgruppe (I), z.B. 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester, in den Reaktor gegeben und die Mischung auf 100°C aufgeheizt. Nach erfolgter Inertisierung werden soviel basischer Katalysator, z.B. Kaliummetholat zu dem Reaktions-
ansatz gegeben, dass sich die Summe des zudosierten Kalium-
10 metholats und des im Polyetherol (II) aus der Synthese verbliebenen Katalysators zu 500 bis 5000 ppm bevorzugt 1000 bis 2000 ppm bezogen auf das Kaliummetholat addiert. Danach wird die Reaktionstemperatur auf 120°C bis 200°C bevorzugt 130 bis 170°C besonders bevorzugt 140 bis 150°C angehoben und das ent-
15 stehende Methanol wird abdestilliert. Gegebenenfalls kann zur Umsatzerhöhung während der Reaktion noch Kaliummetholat nachdosiert werden.

Nach Abschluss der Reaktion kann der Kaliumkatalysator dann
20 nach allgemein bekannten Verfahren zur Abtrennung von Kaliumkatalysatoren aus Polyetherolen vom erfindungsgemäßen Stabilisator abgetrennt werden. Zum Beispiel kann dies erfolgen durch Verwendung von Ionentauschern oder durch Verwendung von Phosphorsäure oder Salzsäure, bevorzugt aber Phosphorsäure.

25 Hierzu werden dann z.B. 85 % der stöchiometrischen Menge Phosphorsäure (stöchiometrisch bezieht sich hierbei auf die Menge des eingesetzten Kaliummetholats und kann daher variieren) zur Reaktionsmischung zudosiert und 30 min gerührt. Danach werden
30 z.B. 1 bis 10 Gew.-% Wasser, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Wasser zur Reaktionslösung gegeben und weitere 30 bis 240 min gerührt, bevorzugt aber 30 bis 60 min. Anschließend wird der erfindungsgemäße Stabilisator getrocknet, bis der Wassergehalt < 1 Gew.-% bevorzugt < 0,1 Gew.-% besonders bevorzugt < 0,05 Gew.-% liegt,
35 und der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt. Nach erfolgter Filtration kann der Stabilisator gegebenenfalls noch durch Überleiten z.B. über einen Dünnschichtverdampfer von niedermolekularen Bestandteilen befreit werden.

40 Die Synthese der phenolischen Wirkstoffgruppen (I) ist allgemein bekannt und Vorschriften der Synthese von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester finden sich z.B. in US 3 644 482 Seite 4 Zeile 28.

45 Zur Herstellung von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester kann z.B. 2,6-Di-tert.butylphenol und 0,1 bis 10 mol % bezogen auf 2,6-Di-tert.butylphenol eines

10

- basische Katalysatoren wie z.B. Lithiumhydroxid, Lithiummethylat, Lithiumethylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid Natriummethylat, Natriumethylat oder/oder Natrium-tert.butylat, bevorzugt aber Kalium-
- 5 methylat oder Kalium tert.butylat in einen Reaktor gegeben werden. Nach Abdestillieren der korrespondierenden Säure z.B. Methanol, wenn Kaliummethylat eingesetzt wird oder Wasser, wenn Kaliumhydroxid verwendet wird, durch Erhitzen auf z.B. 120 bis 200°C bevorzugt aber 130 bis 160°C unter Verwendung eines Stick-
- 10 stofftreibstroms und/oder Vakuum wird die reaktive Mischung dann auf 120 bis 160°C bevorzugt auf 130 bis 150°C gebracht und Methylacrylat wird langsam zudosiert. Bevorzugt wird diese Zudosierung unter einem Druck durchgeführt, der größer ist als der Dampfdruck des Methylacrylats bei der gegebenen Reaktionstemperatur.
- 15 So wird gewährleistet, dass das Methylacrylat nicht aus der Reaktionslösung durch Verdampfen entfernt wird. Bevorzugt werden 90 bis 120 mol-% Methylacrylat bezogen auf 2,6-Di-tert.butylphenol zum 2,6-Di-tert.butylphenol zudosiert, insbesondere aber 95 bis 110 mol-%. Nach 60 bis 180 min Reaktionszeit wird
- 20 die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann durch Neutralisation des alkalischen Katalysators und anschließende Umkristallisation bzw. Rektifikation auf allgemein bekannte Weise gereinigt werden.
- 25 Soll aber bei der anschließenden Herstellung des erfindungsgemäßen Stabilisators ein basischer Katalysator Verwendung finden, so kann dies auch dadurch erfolgen, dass aus dem Reaktionsprodukt eventuell vorhandenes überschüssiges Methylacrylat bei z.B. 60°C unter Vakuum und/oder Verwendung eines
- 30 Stickstofftreibstroms entfernt wird und das Polyol (II) zu der Mischung zugegeben wird. Nach Inertisierung wird die Umesterungsreaktion dann wie oben beschrieben fortgeführt. Der Vorteil dieser Eintopf-Fahrweise liegt in der effizienten Nutzung des Reaktors und des Einsparens des Reinigungsschrittes.
- 35 Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können in allen bekannten Kunststoffen, beispielsweise Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), ASA, SAN, Polyacetale, Polyethylenoxyd, Polyester, wie Polymethylenterephthalate, Polyethylen, Polypropylen, Poly-
- 40 butylen, Polyisopren sowie Mischpolymerisate von Poly- α -olefinen, Polystyrol, EPM, EPDM, Vinylharze, die bei der Polymerisation von Vinylhalogeniden mit ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, beispielsweise Vinylestern, α,β -ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butadien
- 45 und Styrol, gebildet werden, PVC, Acrylatkautschuk, Polyester, Polyoxymethylen (POM), Schmieröle der aliphatischen Ester-Art (beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)-azelat, Pentaerythrit-tetra-

11

caproat), tierische und pflanzliche Öle (beispielsweise Lein-
samenöl, Fett, Talg, Schweineschmalz, Erdnussöl, Dorschlebertran-
öl, Rizinusöl, Palmöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl), Kohlenwasser-
stoffmaterialien (beispielsweise Gasolin, Mineralöl, Brennstoff-
5 öl, trockene Öle, Schneidflüssigkeiten, Wachse, Harze und
Kautschuk), Fettsäuren (z.B. Seifen), Polyamide, wie Poly-
hexamethylenadipinsäureamid und Polycaprolactam, Polycarbonat,
und/oder kompakte oder zellige Polyurethan insbesondere
thermoplastischen Polyurethanen, in dieser Schrift auch als TPU
10 bezeichnet, zur Stabilisierung beispielsweise gegen thermo-
oxidativen Abbau und UV-Strahlung eingesetzt werden. Außerdem
sind die Stabilisatoren geeignet, allgemein organische
Verbindungen zu stabilisieren, beispielsweise organische
Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 100000 g/mol,
15 beispielsweise Polyester, Polyether, Polyesterole, Polyetherole.
Bevorzugt werden die Stabilisatoren enthaltend in
thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt.

Bevorzugt enthalten die Kunststoffe, insbesondere die TPU die
20 Stabilisatoren in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders
bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-%, je-
weils bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Kunststoffes.

Zusätzlich zu denen erfindungsgemäßen Stabilisatoren können
25 weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den thermo-
plastischen Kunststoffen eingesetzt werden, beispielsweise
Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber,
Quencher, und sterisch gehinderte Phenole. Beispiele für diese
Antioxidantien sind gegeben in EP-A 698 637, Seite 6, Zeile 12
30 bis Seite 9 Zeile 33.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können sowohl den gegenüber
Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) vor oder bei der Her-
stellung der TPU als auch dem fertigen TPU, beispielsweise dem
35 geschmolzenen oder erweichtem TPU zugeführt werden. Das thermo-
plastische Polyurethan kann thermoplastisch verarbeitet werden,
ohne dass die Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren ver-
lorengeht.

40 Verfahren zur Herstellung von TPU sind allgemein bekannt. Bei-
spielsweise können die thermoplastischen Polyurethane durch
Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reak-
tiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000
und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Mole-
45 kulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d)
Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

12

herstellt werden, wobei man die Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Stabilisatoren durchführt.

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten TPU dargestellt werden.

Die bei der Herstellung der TPU üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

10

- a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), TODI, EDI, 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 25 Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylen-diisocyanat.
- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können 30 die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, 35 insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise 40 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.

45

13

- c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Inhibitoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Hydrolyseschutzmittel, insbesondere monomere und polymere aliphatische und aromatische Carbodiimide.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen.

14

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

- Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten
- 5 (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.
- 10 Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.
- Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt
- 15 bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Iso-
- 20 cyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.
- 25 Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess
- 30 erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.
- 35 Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.
- 40 Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPU, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schlepp-
- 45 kabeIn, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungs-

15

elementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren thermo-
5 plastischen Polyurethane, bevorzugt die Folien, Formteile, Schuh-
sohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischer-
blätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel,
Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente
weisen die eingangs dargestellten Vorteile auf.

10

Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden
Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

15

Beispiel 1

(Synthese von 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)
terminiertem Polytetrahydrofuran)

20

50 g PTHF 250 ($M_w = 237,4$ g/mol, 0,21 mol) wurden mit 111,35 g
3-(3,5-Ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester
(292,4 g/mol; 0,38 mol) sowie 100 ppm Dibutylzinnlaurat in einen
250-ml-Kolben gegeben, gelöst, 20 min mit Stickstoff gespült und
25 auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde in einer Kühl-
falle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

Nach 12 h wurde die Heizquelle entfernt und die Substanz unter
Stickstoff abgekühlt. Man erhielt eine zähflüssige farblose
30 Flüssigkeit. Analyse mittels GPC bestätigt den vollständigen
Umsatz des 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-
methylester.

Beispiel 2

35

900 g PTHF 1000 wurden bei 45°C in einem 2-l-Rundkolben auf-
geschmolzen. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von
16,25 g des Produktes aus Beispiel 1 und 125 g Butandiol. Nach
der Erwärmung der Lösung wurde unter Rühren in einem 2-l-Weiß-
40 blechheimer auf 80°C wurden anschließend 600 g 4,4'-MDI zugegeben
und gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend goss man
das TPU in eine flache Schale, in der das Produkt bei 24 h bei
100°C im Heizschrank getempert wurde.

45

Beispiel 3

500 g Polyethylenglykol ($M_w = 201,8$ g/mol, 2,5 mol) wurden mit 1310 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (292,4 g/mol; 5 mol) sowie 500 ppm Dibutylzinnlaurat in einen 300-ml-Kolben gegeben. Es wurde auf 170°C erhitzt. Durch die Lösung wurde vorsichtig Stickstoff geleitet. Das entstehende Methanol wurde in einem Liebigkühler auskondensiert. Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Analyse mittels GPC bestätigt den vollständigen Umsatz der Ausgangskomponenten.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 472 g PTHF 250 ($M_w = 237$ g/mol) und 402 g Polyethylenglykol ($M_w = 201$ g/mol) wurde mit 1018 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester ($M_w = 292$ g/mol, 4 mol) in einem 2000-ml-Kolben in Gegenwart von 500 ppm Dibutylzinnlaurat auf 180°C erhitzt. Während der Reaktion wurde vorsichtig Stickstoff durch die Mischung geleitet. Das entstehende Methanol wurde mit einem Liebigkühler kondensiert. Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz der Ausgangskomponenten.

Beispiel 5

Analog Beispiel 2 wurden drei thermoplastische Polyurethane (TPU) hergestellt. Probe 7a wurde mit 2 Gew.-% Produkt aus Beispiel 1 stabilisiert. Probe 7b wurde mit 2 Gew.-% Irganox[®] 1010 (Ciba) und Probe 7c mit 2 Gew.-% Irganox[®] 1330 (Ciba) stabilisiert. Das gegossene und getemperte TPU wurde gemahlen und unter üblichen Bedingungen zu Spritzplatten der Größe 80 mm * 120 mm * 2 mm verspritzt. Ein Teil der Spritzplatten wurde bei 80°C im Heizschrank gelagert, ein zweiter Teil bei Raumtemperatur. Nach 7 Wochen wurden die Proben auf Belagbildung hin untersucht. Nur Probe 7a war unter allen Bedingungen belagfrei.

| Probe | Raumtemperatur | 80°C |
|-------|----------------|------------|
| 7a | kein Belag | kein Belag |
| 7b | Belag | kein Belag |
| 7c | kein Belag | Belag |

Beispiel 6

Für die Untersuchung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatoren zur Stabilisierung von Polyetherolen wurden nicht stabilisiertes Lupranol[®] 2080 (BASF Aktiengesellschaft)

17

und Lupranol® 3300 (BASF Aktiengesellschaft) mit 1000 ppm bzw. 500 ppm Stabilisator aus Beispiel 1 stabilisiert. Zum Vergleich wurden die beiden Polyetherole mit Irganox® 1135 stabilisiert. Anschließend werden die Proben mittels DSC auf Stabilität hin
5 untersucht.

| | | | | |
|----|--------|---------------|--------------|--------------|
| | Polyol | Stabilisator | Einsatzmenge | DSC-Ergebnis |
| | L 2080 | Beispiel 1 | 1000 ppm | 171°C |
| 10 | L 2080 | Irganox® 1135 | 1000 ppm | 171°C |
| | L 3300 | Irganox® 1135 | 500 ppm | 169°C |
| | L 3300 | Beispiel 1 | 500 ppm | 169°C |

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Stabilisatoren mindestens so gut stabilisieren wie das kommerzielle Produkt Irganox®
15 1135. Dieses besitzt aber eine niedrige Molmasse von 400 g/mol, was zum Ausflocken des Stabilisators führt. Der Stabilisator aus Beispiel 1 besitzt hingegen eine Molmasse von 800g/mol, was die Foggingsproblematik verringert.

20

Beispiel 7

155 g eines trifunktionellen Polyetherols (Lupranol® VP 9266, BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-
25 hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100°C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titan-tetrabutylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf 165°C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf 170°C
30 erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175°C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 8

35 Für die Untersuchung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Stabilisators zur Stabilisierung von Polyetherolen wurde nicht stabilisiertes Lupranol® 2080 (BASF Aktiengesellschaft) mit 1000 ppm bzw. 500 ppm Stabilisator aus Beispiel 7 stabilisiert. Anschließend wurden die Proben mittels DSC auf Stabilität hin
40 untersucht.

| | | |
|----|---------------------------|---|
| | Konzentration Antioxidant | Beginn der Polyetherol-Zersetzung (DSC-Messung) |
| | Ohne | 160°C |
| 45 | 500 ppm | 165°C |
| | 1000 ppm | 168°C |
| | 2000 ppm | 174°C |

18

Es zeigte sich, dass mit Zunahme der Stabilisatorkonzentration die Stabilität des Polyetherols zunahm.

Beispiel 9

5

- 110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht: 226,85 g/mol; 0,4849mol) wurden mit 277,9g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummethyllat in einen 10 500-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitzte dann unter Rühren auf 140°C. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet.
- 15 Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester.

- Zur Entfernung des Kaliummethyllats wurde bei 80°C Phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethyllates) 20 zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

25 Beispiel 10

Bei diesen Stabilisierungsversuchen wurden drei thermoplastische Polyurethane (TPU) auf Basis von Beispiel 2 hergestellt die unterschiedlich stabilisiert wurden.

30

A = unstabilisiert, B = 1 % Irganox[®] 1135, C = 1 % Stabilisator aus Beispiel 12.

- Die hergestellten TPU wurden zu 2mm Spritzplatten verarbeitet.
- 35 Hieraus wurden S2 Normstäbe ausgestanzt, die anschließend bei 130°C in einem Ofen gelagert wurden. Nach erfolgter Lagerung (1,2,4,6 Wochen) wurde nach DIN 53 504 die Zugfestigkeit (MPa) und die Reißdehnung (%) bestimmt.

40 Zugfestigkeitswerte (in MPA)

| Produkt | 0-Probe | 1 Woche 130°C | 2 Wochen 130°C | 4 Wochen 130°C | 6 Wochen 130°C |
|---------|---------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| A | 43 | 14 | 12 | 13 | 13 |
| 45 B | 41 | 23 | 14 | 14 | 13 |
| C | 39 | 29 | 21 | 16 | 16 |

19

Reißdehnungswerte (in %)

| Produkt | 0-Probe | 1 Woche | 2 Wochen | 4 Wochen | 6 Wochen |
|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| | | 130°C | 130°C | 130°C | 130°C |
| 5 | A | 460 | 600 | 410 | 310 |
| | B | 470 | 680 | 670 | 440 |
| | C | 460 | 700 | 760 | 760 |

- Die Messwerte zeigen, dass die mit dem erfindungsmäßig stabilisierten Stabilisator geschützten Proben, weniger stark altern, als die Vergleichsproben.

Beispiel 11

- 30 g (2-Hydroxyethyl)-(3-hydroxypropyl)sulfid (Molekulargewicht: 136,21 g/mol; 0,2202 mol) wurden mit 128,8 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol; 0,4404 mol) sowie 2000 ppm Kaliummetholat in einen 250-ml-Kolben gegeben. Der Kolben wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren worden. Nach 12 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester.

- Die Entfernung des Kaliumkatalysators erfolgte durch Zugabe von phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethylenates) bei 80°C. Nach 30 min Rühren wurden 3 Gew.-% VE-Wasser zugegeben und weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

Beispiel 12

- (Synthese von 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) terminiertem Polytetrahydrofuran)

- 50 g PTHF 250 (Molekulargewicht: 237,4 g/mol, 0,21 mol) wurden mit 111,35 g 3-(3,5-Ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht: 292,4 g/mol, 0,38 mol) sowie 50 ppm Dimethylzinndilaurat in einen 250-ml-Kolben gegeben, gelöst, 20 min mit Stickstoff gespült und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

20

Nach 12 h wurde die Heizquelle entfernt und die Substanz unter Stickstoff abgekühlt. Man erhielt eine zähflüssige farblose Flüssigkeit. Analyse mittels GPC bestätigte den vollständigen Umsatz des 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-5 methylester.

Beispiel 13

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure-
10 methylester, 420 mmol, 48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktien-
gesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure (10 mmol), und 0,5 g
50%ige Hypophosphorige Säure wurden in einen 500-ml-Kolben
gegeben und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde
über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde
15 über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h betrug der Umsatz 91 %.
Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische
5 Gruppen, die durch ein Polyol und/oder Amin mit einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol,
wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im
Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander ver-
bunden sind.
- 10 2. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n)
kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
- 15 3. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß (II) mindestens ein Schwefelatom enthält.
4. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß (II) mindestens zwei Alkylengruppen enthält, die eine
20 unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen.
5. Stabilisatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stabilisatoren eine Viskosität bei Raumtemperatur
(25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas aufweisen.
- 25 6. Thermoplastische Kunststoffe enthaltend Stabilisatoren
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Thermoplastische Polyurethane enthaltend Stabilisatoren
30 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Poly-
urethanen durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b)
gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem
35 Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls
(c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht
von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Kataly-
satoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart
40 von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 durch-
führt.

22

9. Verfahren zur Stabilisierung von thermoplastischen Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man thermoplastisches Polyurethan in geschmolzenem Zustand mit einem Stabilisator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mischt.
- 5
10. Verwendung von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Stabilisierung von thermoplastischen Polyurethanen.
- 10
11. Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen enthaltend mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe mit einem Polyol und/oder Amin in Gegenwart von basischen Katalysatoren verestert, amidiert, umestert oder umamidiert.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/07636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K5/134 C08K5/20 C08K5/375

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP) 20 September 1989 (1989-09-20) page 3, line 29 - line 43; examples 1,9 | 1-6,11 |
| X | claims 1,5,6; example 10 | 1-3,6,11 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 08, 30 August 1996 (1996-08-30) & JP 08 092165 A (NIPPON NYUUKAZAI KK), 9 April 1996 (1996-04-09) cited in the application abstract | 1,2,4,11 |
| A | WO 94 22945 A (UNIROYAL) 13 October 1994 (1994-10-13) claims; examples | 1-11 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2001

Date of mailing of the international search report

21/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07636

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0332761 | A | 20-09-1989 | US 5013777 A | 07-05-1991 |
| | | | AU 2734088 A | 29-06-1989 |
| | | | BR 8806851 A | 29-08-1989 |
| | | | CA 1328870 A1 | 26-04-1994 |
| | | | EP 0332761 A2 | 20-09-1989 |
| | | | JP 2001765 A | 08-01-1990 |
| | | | US 5162405 A | 10-11-1992 |
| JP 08092165 | A | 09-04-1996 | NONE | |
| WO 9422945 | A | 13-10-1994 | AU 6521794 A | 24-10-1994 |
| | | | BR 9406177 A | 06-02-1996 |
| | | | CA 2158177 A1 | 13-10-1994 |
| | | | CZ 9502503 A3 | 17-01-1996 |
| | | | EP 0691998 A1 | 17-01-1996 |
| | | | FI 954640 A | 29-09-1995 |
| | | | JP 8503993 T | 30-04-1996 |
| | | | WO 9422945 A1 | 13-10-1994 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07636

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/134 C08K5/20 C08K5/375

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP) 20. September 1989 (1989-09-20) Seite 3, Zeile 29 - Zeile 43; Beispiele 1,9 | 1-6,11 |
| X | Ansprüche 1,5,6; Beispiel 10 | 1-3,6,11 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 08, 30. August 1996 (1996-08-30) & JP 08 092165 A (NIPPON NYUUKAZAI KK), 9. April 1996 (1996-04-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung | 1,2,4,11 |
| A | WO 94 22945 A (UNIROYAL) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) Ansprüche; Beispiele | 1-11 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07636

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0332761 | A | 20-09-1989 | US 5013777 A | 07-05-1991 |
| | | | AU 2734088 A | 29-06-1989 |
| | | | BR 8806851 A | 29-08-1989 |
| | | | CA 1328870 A1 | 26-04-1994 |
| | | | EP 0332761 A2 | 20-09-1989 |
| | | | JP 2001765 A | 08-01-1990 |
| | | | US 5162405 A | 10-11-1992 |
| JP 08092165 | A | 09-04-1996 | KEINE | |
| WO 9422945 | A | 13-10-1994 | AU 6521794 A | 24-10-1994 |
| | | | BR 9406177 A | 06-02-1996 |
| | | | CA 2158177 A1 | 13-10-1994 |
| | | | CZ 9502503 A3 | 17-01-1996 |
| | | | EP 0691998 A1 | 17-01-1996 |
| | | | FI 954640 A | 29-09-1995 |
| | | | JP 8503993 T | 30-04-1996 |
| | | | WO 9422945 A1 | 13-10-1994 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)